

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Oktober 2002 (24.10.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 02/083615 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07C 51/25, 57/05

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/04073

(22) Internationales Anmeldedatum:  
12. April 2002 (12.04.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 814.5 17. April 2001 (17.04.2001) DE(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BORGMEIER, Frieder [DE/DE]; Bellenstrasse 44, 68163 Mannheim (DE). PETZOLDT, Jochen [DE/DE]; Waldparkstrasse 28, 68163 Mannheim (DE). HIBST, Hartmut [DE/DE]; Branichstrasse 23, 69198 Schriesheim (DE). TENTEN, Andreas [DE/DE]; Schillerstrasse 4, 67487 Maikammer (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

## Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 02/083615 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACRYLIC ACID BY HETEROGENEOUSLY CATALYZED GAS PHASE OXIDATION OF PROPENE WITH MOLECULAR OXYGEN IN A REACTION ZONE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACRYLSÄURE DURCH HETEROGEN KATALYSIERTE GAS-PHASENOXIDATION VON PROPEN MIT MOLEKULAREM SAUERSTOFF IN EINER REAKTIONSZONE

(57) Abstract: A method for producing acrylic acid by heterogeneously catalyzed gas phase oxidation of propene with molecular oxygen in a reaction zone, wherein the catalytically active material is a multi-metal oxide which contains the elements Mo, V, Te and/or Sb and has a specific structure.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in einer Reaktionszone, wobei die katalytisch aktive Masse ein Multimetalloxid ist, das die Elemente Mo, V, Te und/oder Sb enthält und eine spezifische Struktur aufweist.

Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff in einer Reaktionszone

5

## Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an wenigstens einer sich in einer Reaktionszone A befindlichen Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie I,



15

mit

- M<sup>1</sup> = Te und/oder Sb,  
 M<sup>2</sup> = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend  
 20 Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,  
 b = 0,01 bis 1,  
 c = > 0 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 1,  
 d = > 0 bis 1, vorzugsweise 0,01 bis 1 und  
 25 n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird.

Multimetalloxidaktivmassen, die eine der allgemeinen Formel (I) entsprechende Stöchiometrie aufweisen, sind bekannt (vgl. z.B. EP-A 608838, EP-A 529 853, JP-A 7-232 071, JP-A 10-57813, JP-A 2000-37623, JP-A 10-36311, WO 00/29105, Proceedings ISO'99, Rimini (Italy), Sept. 10-11, 1999, G. Centi and S. Perathoner Ed., SCI Pub. 1999, EP-A 767 164, Catalysis Today 49 (1999), S. 35 141-153, EP-A 962 253, Applied Catalysis A: General 194 bis 195 (2000), S. 479 bis 485, JP-A 11/169716, EP-A 895 809, DE-A 19835247, DE-A 10 029 338, JP-A 8-57319, JP-A 10-28862, JP-A 11-43314, JP-A 11-57479, WO 00/29106, JP-A 10-330343, JP-A 11-285637, JP-A 10-310539, JP-A 11-42434, JP-A 11-343261, 40 JP-A 11-343262, WO-99/03825, JP-A 7-53448, JP-A 2000-51693, JP-A 11-263745 und die ältere Anmeldung DE-A 10046672.

Im zitierten Stand der Technik werden die Multimetalloxidaktivmassen (I) primär als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation und/oder Gasphasenammonoxidation von 45 gesättigten Kohlenwasserstoffen zu  $\alpha,\beta$ -ethylenisch ungesättigten

Carbonsäuren und/oder deren Nitrilen (z.B. Propan  $\rightarrow$  Acrylsäure) empfohlen.

Aus dem gewürdigten Stand der Technik ist gleichfalls bekannt, 5 daß Multimetallloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) in Gestalt zweier voneinander verschiedener kristalliner Phasen vorkommen, die häufig als i-Phase und als k-Phase bezeichnet werden (vgl. z.B. JP-A 11-43314, DE-A 19835247 und DE-A 10046672). Jüngste Untersuchungen führten zu der Erkenntnis, daß das Rönt- 10 gendiffraktogramm beider Phasen den intensitätsstärksten Beugungsreflex bei der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 22,2 \pm 0,4^\circ$  aufweist. Darüber hinaus enthält das Röntgendiffraktogramm der i-Phase im Unterschied zur k-Phase keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 27,3 \pm 0,4^\circ$ , wohingegen das Röntgendif- 15 fraktogramm der k-Phase im Unterschied zur i-Phase keinen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  enthält. Beide Phasen weisen zusätzlich einen Beugungsreflex mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 28,2 \pm 0,4^\circ$  auf. Die JP-A 11-343262 und die JP-A 11-343261 empfehlen Multimetallloxidaktivmassen (I) die 20 die Struktur der k-Phase aufweisen als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Acrolein mit molekularem Sauerstoff zu Acrylsäure.

Die JP-A 7-53448 empfiehlt Multimetallloxidaktivmassen der Stö- 25 chiometrie (I) ganz allgemein als für ein Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an in einer Reaktionszone befindlichen Katalysatoren geeignete Aktivmassen. Dabei kann das zu oxidierende Propen auch gewisse Anteile an 30 Propan enthalten. Gemäß der Lehre der JP-A 7-53448 sind diejenigen Multimetallloxidaktivmassen (I) bevorzugt, die die Struktur der k-Phase aufweisen. Sie werden auch in den Ausführungsbeispielen der JP-A 7-53448 verwendet. Nachteilig an diesen Multimetallloxidaktivmassen ist jedoch, daß ihre Aktivität bezüglich einer 35 gasphasenkatalytischen Oxidation von Propen zu Acrylsäure in einer Reaktionszone nicht zu befriedigen vermag. In ähnlicher Weise vermögen auch die Multimetallloxidaktivmassen der Stöchiometrie (I) der EP-A 1090684 für eine Propenoxidation nicht voll zu befriedigen.

40 Die WO 00/29105 empfiehlt Multimetallloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) unter anderem ebenfalls als Katalysatoren für eine gasphasenkatalytische Oxidation von  $C_2$ - bis  $C_8$ -Alkenen. Als mögliche Rohstoffe zieht die WO 00/29105 dabei 45 auch Propan/Propen-Gemische in Betracht. Gemäß der Lehre der WO 00/29105 sind Multimetallloxidaktivmassen der allgemeinen Stöchiometrie (I) für den vorgenannten Zweck jedoch dann wenig geei-

Multimetalloxidaktivmassen (I) als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Oxidehydrierung von Ethan zu Ethylen sowie als Katalysatoren für die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propan zu Acrylsäure empfohlen werden.

5

Danach wird in an sich bekannter, in den meisten zitierten Schriften des Standes der Technik offenbarter, Weise (z.B. auch so wie in der älteren Anmeldung DE-A 10033121 beschrieben) zunächst eine Multimetalloxidaktivmasse der Stöchiometrie (I) erzeugt, die ein Gemisch aus i-Phase und anderen Phasen (z.B. k-Phase) ist. In diesem Gemisch kann nun der Anteil an i-Phase z.B. dadurch erhöht werden, daß man die anderen Phasen, z.B. die k-Phase, unter dem Mikroskop ausliest, oder die Multimetalloxidaktivmasse mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht. Als solche Flüssigkeiten kommen z.B. wäßrige Lösungen organischer Säuren (z.B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganischer Säuren (z.B. Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von

10 zeugt, die ein Gemisch aus i-Phase und anderen Phasen (z.B. k-Phase) ist. In diesem Gemisch kann nun der Anteil an i-Phase z.B. dadurch erhöht werden, daß man die anderen Phasen, z.B. die k-Phase, unter dem Mikroskop ausliest, oder die Multimetalloxidaktivmasse mit geeigneten Flüssigkeiten wäscht. Als solche Flüssig-

15 keiten kommen z.B. wäßrige Lösungen organischer Säuren (z.B. Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Zitronensäure und Weinsäure), anorganischer Säuren (z.B. Salpetersäure), Alkohole und wäßrige Wasserstoffperoxidlösungen in Betracht. Desweiteren offenbart auch die JP-A 7-232071 ein Verfahren zur Herstellung von

20 erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I).

In weniger systematischer Weise sind erfindungsgemäß zu verwendende Multimetalloxidaktivmassen (I) durch die in der DE-A 19835247 publizierte Herstellweise zugänglich. Danach wird

25 von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C thermisch behandelt. Die thermische Behandlung kann prinzipiell sowohl unter oxidierender, reduzierender als

30 auch unter inerter Atmosphäre erfolgen. Als oxidierende Atmosphäre kommt z.B. Luft, mit molekularem Sauerstoff angereicherte Luft oder an Sauerstoff entreicherte Luft in Betracht. Vorzugsweise wird die thermische Behandlung unter inerter Atmosphäre, d.h., z.B. unter molekularem Stickstoff und/oder Edelgas, durch-

35 geführt. Üblicherweise erfolgt die thermische Behandlung bei Normaldruck (1 atm). Selbstverständlich kann die thermische Behandlung auch unter Vakuum oder unter Überdruck erfolgen.

Erfolgt die thermische Behandlung unter gasförmiger Atmosphäre,

40 kann diese sowohl stehen als auch fließen. Insgesamt kann die thermische Behandlung bis zu 24 h oder mehr in Anspruch nehmen.

Bevorzugt erfolgt die thermische Behandlung zunächst unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z.B. unter Luft)

45 bei einer Temperatur von 150 bis 400°C bzw. 250 bis 350°C. Im Anschluß daran wird die thermische Behandlung zweckmäßig unter Inertgas bei Temperaturen von 350 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C

oder 400 bis 600°C fortgesetzt. Selbstredend kann die thermische Behandlung auch so erfolgen, daß die Katalysatorvorläufermasse vor ihrer thermischen Behandlung zunächst (gegebenenfalls nach Pulverisierung) tablettiert (gegebenenfalls unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit), dann thermisch behandelt und nachfolgend wieder versplittet wird.

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen im Rahmen der Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt es in trockener Form, werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung (thermischen Behandlung) unterworfen.

Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden die Ausgangsverbindungen dabei in Form einer wäßrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Anschließend wird die wäßrige Masse getrocknet und nach der Trocknung calciniert. Zweckmäßigerweise handelt es sich bei der wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung oder um eine wäßrige Suspension. Vorzugsweise erfolgt der Trocknungsprozeß unmittelbar im Anschluß an die Herstellung der wäßrigen Mischung und durch Sprühtrocknung (die Austrittstemperaturen betragen in der Regel 100 bis 150°C; die Sprühtrocknung kann im Gleichstrom oder im Gegenstrom durchgeführt werden), die ein besonders inniges Trockengemisch bedingt, vor allem dann, wenn es sich bei der sprühzutrocknenden wäßrigen Masse um eine wäßrige Lösung handelt.

Als Quellen für die elementaren Konstituenten kommen im Rahmen der Durchführung der vorstehend beschriebenen Herstellweise der erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) alle diejenigen in Betracht, die beim Erhitzen (gegebenenfalls an Luft) Oxide und/oder Hydroxide zu bilden vermögen. Selbstredend können als solche Ausgangsverbindungen auch bereits Oxide und/oder Hydroxide der elementaren Konstituenten mitverwendet oder ausschließlich verwendet werden.

Erfindungsgemäß geeignete Quellen für das Element Mo sind z.B. Molybdänoxide wie Molybdäntrioxid, Molybdate wie Ammoniumheptamolybdattetrahydrat und Molybdänhalogenide wie Molybdänchlorid.

Geeignete, erfindungsgemäß mitzuverwendende Ausgangsverbindungen für das Element V sind z.B. Vanadylacetylacetonat, Vanadate wie Ammoniummetavanadat, Vanadinoxide wie Vanadinpentoxid ( $V_2O_5$ ), Vanadinhalogenide wie Vanadintetrachlorid ( $VCl_4$ ) und Vanadinoxyhalogenide wie  $VOCl_3$ . Dabei können als Vanadinausgangsverbindungen

auch solche mitverwendet werden, die das Vanadin in der Oxidationsstufe +4 enthalten.

Als Quellen für das Element Tellur eignen sich erfindungsgemäß  
5 Telluroxide wie Tellurdioxid, metallisches Tellur, Tellurhalogenide wie  $\text{TeCl}_2$ , aber auch Tellursäuren wie Orthothellursäure  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ .

Vorteilhafte Antimonausgangsverbindungen sind Antimonhalogenide  
10 wie  $\text{SbCl}_3$ , Antimonoxide wie Antimontrioxid ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), Antimonsäuren wie  $\text{HSb(OH)}_6$ , aber auch Antimonoxid-Salze wie Antimonoxid-sulfat  $(\text{SbO})_2\text{SO}_4$ .

Erfindungsgemäß geeignete Niobquellen sind z. B. Nioboxide wie  
15 Niobpentoxid ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ), Nioboxidhalogenide wie  $\text{NbOCl}_3$ , Niobhalogenide wie  $\text{NbCl}_5$ , aber auch komplexe Verbindungen aus Niob und organischen Carbonsäuren und/oder Dicarbonsäuren wie z. B. Oxalate und Alkoholate. Selbstredend kommen als Niobquelle auch die in der EP-A 895 809 verwendeten Nb enthaltenden Lösungen in Be-  
20 tracht.

Bezüglich aller anderen möglichen Elemente  $\text{M}^2$  kommen als erfindungsgemäß geeignete Ausgangsverbindungen vor allem deren Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Acetate, Carbonate und/  
25 oder Hydroxide in Betracht. Geeignete Ausgangsverbindungen sind vielfach auch deren Oxoverbindungen wie z. B. Wolframate bzw. die von diesen abgeleiteten Säuren. Häufig werden als Ausgangsverbindungen auch Ammoniumsalze eingesetzt.

30 Ferner kommen als Ausgangsverbindungen für die Erstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxidmassen (I) auch Polyanionen vom Anderson Typ in Betracht, wie sie z. B. in Polyhedron Vol. 6, No. 2, pp. 213-218, 1987 beschrieben sind. Eine weitere geeignete Literaturquelle für Polyanionen vom Anderson Typ bildet Kinetics  
35 and Catalysis, Vol. 40, No. 3, 1999, pp 401 bis 404.

Andere als Ausgangsverbindungen geeignete Polyanionen sind z. B.: solche vom Dawson oder Keggin Typ. Vorzugsweise werden erfindungsgemäß solche Ausgangsverbindungen verwendet, die sich  
40 bei erhöhten Temperaturen entweder im Beisein oder bei Ausschluß von Sauerstoff, gegebenenfalls unter Freisetzung gasförmiger Verbindungen, in ihre Oxide umwandeln.

Die wie beschrieben erhältlichen erfindungsgemäß zu verwendenden  
45 Multimetalloxidaktivmassen (I) können als solche [z. B. als Pulver oder nach Tablettieren des Pulvers (häufig unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) und nachfolgendem

Versplitten zu Splitt zerkleinert] oder auch zu Formkörpern geformt für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzt werden. Dabei kann das Katalysatorbett ein Festbett, ein Wanderbett oder ein Wirbelbett sein.

5

Die Formung zu Formkörpern kann z.B. durch Aufbringen auf einen Trägerkörper erfolgen, wie es in der älteren Anmeldung DE-A 10051419 beschrieben wird.

- 10 Die für die erfindungsgemäß einzusetzenden Multimetalloxidaktivmassen (I) zu verwendenden Trägerkörper sind vorzugsweise chemisch inert. D.h., sie greifen in den Ablauf der katalytischen Gasphasenoxidation des Propens zu Acrylsäure, die durch die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen katalysiert wird, im wesentlichen nicht ein.

- Als Material für die Trägerkörper kommen erfindungsgemäß insbesondere Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Silicate wie Ton, Kaolin, Steatit, Bims, Aluminiumsilicat und Magnesiumsilicat, 20 Siliciumcarbid, Zirkondioxid und Thoriumdioxid in Betracht.

- Die Oberfläche des Trägerkörpers kann sowohl glatt als auch rauh sein. Mit Vorteil ist die Oberfläche des Trägerkörpers rauh, da eine erhöhte Oberflächenrauigkeit in der Regel eine erhöhte 25 Haftfestigkeit der aufgetragenen Aktivmassenschale bedingt.

- Häufig liegt die Oberflächenrauigkeit  $R_z$  des Trägerkörpers im Bereich von 5 bis 200  $\mu\text{m}$ , oft im Bereich von 20 bis 100  $\mu\text{m}$  (bestimmt gemäß DIN 4768 Blatt 1 mit einem "Hommel Tester für DIN-ISO Oberflächenmeßgrößen" der Fa. Hommelwerke, DE).

- Ferner kann das Trägermaterial porös oder unporös sein. Zweckmäßigerweise ist das Trägermaterial unporös (Gesamtvolumen der Poren auf das Volumen des Trägerkörpers bezogen  $\leq 1 \text{ Vol.-%}$ ).

35

- Die Dicke der auf den erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren befindlichen aktiven Oxidmassenschale liegt üblicherweise bei 10 bis 1000  $\mu\text{m}$ . Sie kann aber auch 50 bis 700  $\mu\text{m}$ , 100 bis 600  $\mu\text{m}$  oder 150 bis 400  $\mu\text{m}$  betragen. Mögliche Schalendicken sind auch 10 bis 40 500  $\mu\text{m}$ , 100 bis 500  $\mu\text{m}$  oder 150 bis 300  $\mu\text{m}$ .

- Prinzipiell kommen für das erfindungsgemäße Verfahren beliebige Geometrien der Trägerkörper in Betracht. Ihre Längstausdehnung beträgt in der Regel 1 bis 10 mm. Vorzugsweise werden jedoch Kugeln oder Zylinder, insbesondere Hohlzylinder, als Trägerkörper 45 angewendet. Günstige Durchmesser für Trägerkugeln betragen 1,5 bis 4 mm. Werden Zylinder als Trägerkörper verwendet, so beträgt



deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Trägerkörper können auch eine Länge von 3 bis 5 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist aber auch eine Trägerringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

- 10 Die Herstellung erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysatoren kann in einfachster Weise so erfolgen, dass man aktive Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) vorbildet, sie in eine feinteilige Form überführt und abschließend mit Hilfe eines flüssigen Bindemittels auf die Oberfläche des Trägerkörpers auf-
- 15 bringt. Dazu wird die Oberfläche des Trägerkörpers in einfachster Weise mit dem flüssigen Bindemittel befeuchtet und durch Inkontaktbringen mit feinteiliger aktiver Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) eine Schicht der Aktivmasse auf der befeuchteten Oberfläche angeheftet. Abschließend wird der beschichtete
- 20 Trägerkörper getrocknet. Selbstredend kann man zur Erzielung einer erhöhten Schichtdicke den Vorgang periodisch wiederholen. In diesem Fall wird der beschichtete Grundkörper zum neuen "Trägerkörper" etc..
- 25 Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) wird selbstredend an die gewünschte Schalendicke angepaßt. Für den Schalendickenbereich von 100 bis 500 µm eignen sich z. B. solche Aktivmassenpulver, von denen wenigstens 50 % der Gesamt-
- 30 zahl der Pulverpartikel ein Sieb der Maschenweite 1 bis 20 µm passieren und deren numerischer Anteil an Partikeln mit einer Längsausdehnung oberhalb von 50 µm weniger als 10 % beträgt. In der Regel entspricht die Verteilung der Längsausdehnungen der Pulverpartikel herstellungsbedingt einer Gaußverteilung. Häufig
- 35 ist die Korngrößenverteilung wie folgt beschaffen:

|    |           |      |      |      |      |      |      |    |      |      |      |    |
|----|-----------|------|------|------|------|------|------|----|------|------|------|----|
|    | D<br>(µm) | 1    | 1,5  | 2    | 3    | 4    | 6    | 8  | 12   | 16   | 24   | 32 |
| 40 | x         | 80,5 | 76,3 | 67,1 | 53,4 | 41,6 | 31,7 | 23 | 13,1 | 10,8 | 7,7  | 4  |
|    | y         | 19,5 | 23,7 | 32,9 | 46,6 | 58,4 | 68,3 | 77 | 86,9 | 89,2 | 92,3 | 96 |

|    |           |      |    |     |     |
|----|-----------|------|----|-----|-----|
|    | D<br>(µm) | 48   | 64 | 96  | 128 |
| 45 | x         | 2,1  | 2  | 0   | 0   |
|    | y         | 97,9 | 98 | 100 | 100 |

Dabei sind:

- D = Durchmesser des Korns,  
x = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $\geq D$  ist  
5        und  
y = der prozentuale Anteil der Körner, deren Durchmesser  $< D$  ist.

Für eine Durchführung des beschriebenen Beschichtungsverfahrens im technischen Maßstab empfiehlt sich z. B. die Anwendung des in  
10 der DE-A 2909671, sowie der in der DE-A 10051419 offenbarten Verfahrensprinzips. D.h., die zu beschichtenden Trägerkörper werden in einem vorzugsweise geneigten (der Neigungswinkel beträgt in der Regel  $\geq 0^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ , meist  $\geq 30^\circ$  und  $\leq 90^\circ$ ; der Neigungswinkel ist der Winkel der Drehbehältermittelachse gegen die Horizon-  
15 tale) rotierenden Drehbehälter (z. B. Drehteller oder Dragiertrommel) vorgelegt. Der rotierende Drehbehälter führt die z. B. kugelförmigen oder zylindrischen Trägerkörper unter zwei in bestimmtem Abstand aufeinanderfolgend angeordneten Dosiervorrichtungen hindurch. Die erste der beiden Dosiervorrichtungen  
20 entspricht zweckmäßig einer Düse (z.B. eine mit Druckluft betriebene Zerstäuberdüse), durch die die im rotierenden Drehteller rollenden Trägerkörper mit dem flüssigen Bindemittel besprüht und kontrolliert befeuchtet werden. Die zweite Dosiervorrichtung befindet sich außerhalb des Zerstäubungskegels des eingesprühten  
25 flüssigen Bindemittels und dient dazu, die feinteilige oxidische Aktivmasse zuzuführen (z.B. über eine Schüttelrinne oder eine Pulverschnecke). Die kontrolliert befeuchteten Trägerkugeln nehmen das zugeführte Aktivmassenpulver auf, das sich durch die rollende Bewegung auf der äußeren Oberfläche des z. B. zylinder-  
30 oder kugelförmigen Trägerkörpers zu einer zusammenhängenden Schale verdichtet.

Bei Bedarf durchläuft der so grundbeschichtete Trägerkörper im Verlauf der darauffolgenden Umdrehung wiederum die Sprühdüsen,  
35 wird dabei kontrolliert befeuchtet, um im Verlauf der Weiterbewegung eine weitere Schicht feinteiliger oxidischer Aktivmasse aufnehmen zu können usw. (eine Zwischentrocknung ist in der Regel nicht erforderlich). Feinteilige oxidische Aktivmasse und flüssiges Bindemittel werden dabei in der Regel kontinuierlich und si-  
40 multan zugeführt.

Die Entfernung des flüssigen Bindemittels kann nach beendeter Beschichtung z. B. durch Einwirkung von heißen Gasen, wie  $N_2$  oder Luft, erfolgen. Bemerkenswerterweise bewirkt das beschriebene Be-  
45 schichtungsverfahren sowohl eine voll befriedigende Haftung der

aufeinanderfolgenden Schichten aneinander, als auch der Grundschicht auf der Oberfläche des Trägerkörpers.

Wesentlich für die vorstehend beschriebene Beschichtungsweise ist, dass die Befeuchtung der zu beschichtenden Oberfläche des Trägerkörpers in kontrollierter Weise vorgenommen wird. Kurz ausgedrückt heißt dies, dass man die Trägeroberfläche zweckmäßig so befeuchtet, dass diese zwar flüssiges Bindemittel adsorbiert aufweist, aber auf der Trägeroberfläche keine Flüssigphase als solche visuell in Erscheinung tritt. Ist die Trägerkörperoberfläche zu feucht, agglomeriert die feinteilige katalytisch aktive Oxidmasse zu getrennten Agglomeraten, anstatt auf die Oberfläche aufzuziehen. Detaillierte Angaben hierzu finden sich in der DE-A 2909671 und in der DE-A 10051419.

Die vorerwähnte abschließende Entfernung des verwendeten flüssigen Bindemittels kann in kontrollierter Weise z. B. durch Verdampfen und/oder Sublimieren vorgenommen werden. Im einfachsten Fall kann dies durch Einwirkung heißer Gase entsprechender Temperatur (häufig 50 bis 300, häufig 150°C) erfolgen. Durch Einwirkung heißer Gase kann aber auch nur eine Vortrocknung bewirkt werden. Die Endtrocknung kann dann beispielsweise in einem Trockenofen beliebiger Art (z. B. Bandtrockner) oder im Reaktor erfolgen. Die einwirkende Temperatur sollte dabei nicht oberhalb der zur Herstellung der oxidischen Aktivmasse angewendeten Calcinationstemperatur liegen. Selbstverständlich kann die Trocknung auch ausschließlich in einem Trockenofen durchgeführt werden.

Als Bindemittel für den Beschichtungsprozeß können unabhängig von der Art und der Geometrie des Trägerkörpers verwendet werden: Wasser, einwertige Alkohole wie Ethanol, Methanol, Propanol und Butanol, mehrwertige Alkohole wie Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol oder Glycerin, ein- oder mehrwertige organische Carbonsäuren wie Propionsäure, Oxalsäure, Malonsäure, Glutarsäure oder Maleinsäure, Aminoalkohole wie Ethanolamin oder Diethanolamin sowie ein- oder mehrwertige organische Amide wie Formamid. Günstige Bindemittel sind auch Lösungen, bestehend aus 20 bis 90 Gew.-% Wasser und 10 bis 80 Gew.-% einer in Wasser gelösten organischen Verbindung, deren Siedepunkt oder Sublimationstemperatur bei Normaldruck (1 atm) > 100°C, vorzugsweise > 150°C, beträgt. Mit Vorteil wird die organische Verbindung aus der vorstehenden Auflistung möglicher organischer Bindemittel ausgewählt. Vorzugsweise beträgt der organische Anteil an vorgenannten wäßrigen Bindemittellösungen 10 bis 50 und besonders bevorzugt 20 bis 30 Gew.-%. Als organische Komponenten kommen dabei auch Monosaccha-

ride und Oligosaccharide wie Glucose, Fructose, Saccharose oder Lactose sowie Polyethylenoxide und Polyacrylate in Betracht.

Von Bedeutung ist, dass die Herstellung erfindungsgemäß geeigneter Schalenkatalysatoren nicht nur durch Aufbringen der fertiggestellten, feingemahlten aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) auf die befeuchtete Trägerkörperoberfläche erfolgen kann.

Vielmehr kann anstelle der aktiven Oxidmasse auch eine feinteilige Vorläufermasse derselben auf die befeuchtete Trägeroberfläche (unter Anwendung der gleichen Beschichtungsverfahren und Bindemittel) aufgebracht und die Calcination nach Trocknung des beschichteten Trägerkörpers durchgeführt werden.

Als eine solche feinteilige Vorläufermasse kommt z. B. diejenige Masse in Betracht, die dadurch erhältlich ist, dass man aus den Quellen der elementaren Konstituenten der gewünschten aktiven Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) zunächst ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, Trockengemisch erzeugt (z. B. durch Sprühtrocknung einer wässrigen Suspension oder Lösung der Quellen) und dieses feinteilige Trockengemisch (gegebenenfalls nach Tablettierung unter Zusatz von 0,5 bis 2 Gew.-% an feinteiligem Graphit) bei einer Temperatur von 150 bis 350°C, vorzugsweise 250 bis 350°C unter oxidierender (Sauerstoff enthaltender) Atmosphäre (z. B. unter Luft) thermisch behandelt (wenige Stunden) und abschließend bei Bedarf einer Mahlung unterwirft.

Nach der Beschichtung der Trägerkörper mit der Vorläufermasse wird dann, bevorzugt unter Inertgasatmosphäre (alle anderen Atmosphären kommen auch in Betracht) bei Temperaturen von 360 bis 700°C bzw. 400 bis 650°C oder 400 bis 600°C calciniert.

Selbstredend kann die Formgebung erfindungsgemäß verwendbarer Multimetalloxidaktivmassen (I) auch durch Extrusion und/oder Tablettierung sowohl von feinteiliger Multimetalloxidaktivmasse (I), als auch von feinteiliger Vorläufermasse einer Multimetalloxidaktivmasse (I) erfolgen.

Als Geometrien kommen dabei sowohl Kugeln, Vollzylinder und Hohlzylinder (Ringe) in Betracht. Die Längsausdehnung der vorgenannten Geometrien beträgt dabei in der Regel 1 bis 10 mm. Im Fall von Zylindern beträgt deren Länge vorzugsweise 2 bis 10 mm und ihr Außendurchmesser bevorzugt 4 bis 10 mm. Im Fall von Ringen liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß geeignete ringförmige Vollkatalysatoren können auch eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm aufweisen. Möglich ist

aber auch eine Vollkatalysatorringgeometrie von 7 mm x 3 mm x 4 mm oder von 5 mm x 3 mm x 2 mm (Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser).

- 5 Selbstredend kommen für das erfindungsgemäße Verfahren für die Geometrie der zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) auch all jene der DE-A 10101695 in Betracht.

- 10 Erfindungsgemäß wesentlich ist, daß die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) ein Röntgendiffraktogramm aufweisen (in dieser Schrift stets bezogen auf Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung), das Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\Theta$ )  $22,2 \pm 0,4^\circ$  (h),  $27,3 \pm 0,4^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  (k) liegen, wobei

- 15 - der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,
- 20 - die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Bezeichnung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel

$$R = P_i / (P_i + P_k)$$

- 25 definierte Intensitätsverhältnis ist, und

- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt.

- 30 Die Definition der Intensität eines Beugungsreflexes im Röntgendiffraktogramm bezieht sich in dieser Schrift auf die in der DE-A 19835247, sowie die in der DE-A 10051419 und DE-A 10046672 niedergelegte Definition.

- 35 D.h., bezeichnet  $A^1$  den Scheitelpunkt eines Reflexes 1 und bezeichnet  $B^1$  in der Linie des Röntgendiffraktogramms bei Betrachtung entlang der zur  $2\Theta$ -Achse senkrecht stehenden Intensitätsachse das nächstliegende ausgeprägte Minimum (Reflexschultern ausweis-
- 40 sende Minima bleiben unberücksichtigt) links vom Scheitelpunkt  $A^1$  und  $B^2$  in entsprechender Weise das nächstliegende ausgeprägte Minimum rechts vom Scheitelpunkt  $A^1$  und bezeichnet  $C^1$  den Punkt, an dem eine vom Scheitelpunkt  $A^1$  senkrecht zur  $2\Theta$ -Achse gezogene Gerade eine die Punkte  $B^1$  und  $B^2$  verbindende Gerade schneidet, dann
- 45 ist die Intensität des Reflexes 1 die Länge des Geradenabschnitts  $A^1C^1$ , der sich vom Scheitelpunkt  $A^1$  zum Punkt  $C^1$  erstreckt. Der Ausdruck Minimum bedeutet dabei einen Punkt, an dem der Stei-

gungsgradient einer an die Kurve in einem Basisbereich des Reflexes 1 angelegten Tangente von einem negativen Wert auf einen positiven Wert übergeht, oder einen Punkt, an dem der Steigungsgradient gegen Null geht, wobei für die Festlegung des Steigungsgradienten die Koordinaten der  $2\Theta$  Achse und der Intensitätsachse herangezogen werden.

Die Halbwertsbreite ist in dieser Schrift in entsprechender Weise die Länge des Geradenabschnitts, der sich zwischen den beiden Schnittpunkten  $H^1$  und  $H^2$  ergibt, wenn man in der Mitte des Geradenabschnitts  $A^1C^1$  eine Parallele zur  $2\Theta$ -Achse zieht, wobei  $H^1$ ,  $H^2$  den jeweils ersten Schnittpunkt dieser Parallelen mit der wie vorstehend definierten Linie des Röntgendiffraktogramms links und rechts von  $A^1$  meinen.

Eine beispielhafte Durchführung der Bestimmung von Halbwertsbreite und Intensität zeigt auch die Figur 6 in der DE-A 10046672.

Neben den Beugungsreflexen h, i und k enthält das Röntgendiffraktogramm vorteilhafter erfindungsgemäß zu verwendender Multimetall-oxidaktivmassen (I) in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln ( $2\Theta$ ) liegen:

- 9,0  $\pm$  0,4° (l),  
6,7  $\pm$  0,4° (o) und  
7,9  $\pm$  0,4° (p).

Günstig ist es, wenn das Röntgendiffraktogramm der katalytisch aktiven Oxidmassen der allgemeinen Formel (I) zusätzlich einen Beugungsreflex enthält, dessen Scheitelpunkte bei folgendem Beugungswinkel ( $2\Theta$ ) liegt:

$$45,2 \pm 0,4^\circ (q).$$

Häufig enthält das Röntgendiffraktogramm von Multimetall-oxidaktivmassen (I) auch noch die Reflexe 29,2  $\pm$  0,4° (m) und 35,4  $\pm$  0,4° (n).

Enthält die katalytisch aktive Oxidmasse der allgemeinen Formel (I) k-Phase, enthält ihr Röntgendiffraktogramm in der Regel noch weitere Beugungsreflexe, deren Scheitelpunkte bei den nachfolgenden Beugungswinkeln ( $2\Theta$ ) liegen:

15

 $36,2 \pm 0,4^\circ$  und $50,0 \pm 0,4^\circ$ .

5 Ordnet man dem Beugungsreflex h die Intensität 100 zu, ist es erfindungsgemäß günstig, wenn die Beugungsreflexe i, l, m, n, o, p, q in der gleichen Intensitätsskala die nachfolgenden Intensitäten aufweisen:

- 10 i: 5 bis 95, häufig 5 bis 80, teilweise 10 bis 60;  
l: 1 bis 30;  
m: 1 bis 40;  
15 n: 1 bis 40;  
o: 1 bis 30;  
20 p: 1 bis 30 und  
q: 5 bis 60.

Enthält das Röntgendiffraktogramm von den vorgenannten zusätzli-  
25 chen Beugungsreflexen, ist die Halbwertsbreite derselben in der Regel  $\leq 1^\circ$ .

Alle in dieser Schrift auf ein Röntgendiffraktogramm bezogenen Angaben beziehen sich auf ein unter Anwendung von Cu-K $\alpha$ -Strahlung  
30 als Röntgenstrahlung erzeugtes Röntgendiffraktogramm (Siemens-Diffraktometer Theta-Theta D-5000, Röhrenspannung: 40 kV, Röhrenstrom: 40 mA, Aperturblende V20 (variabel), Streustrahlblende V20 (variabel), Sekundärmonochromatorblende (0,1 mm), Detektorblende (0,6 mm), Meßintervall ( $2\Theta$ ):  $0,02^\circ$ , Meßzeit je Schritt: 2,4 s,  
35 Detektor: Scintillationszählrohr).

Die spezifische Oberfläche von erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) beträgt vielfach 1 bis 30 m<sup>2</sup>/g (BET-Oberfläche, Stickstoff).

40

Im übrigen kann das erfindungsgemäße Verfahren so wie in der JP-A 7-53448 beschrieben durchgeführt werden.

D.h., eine einzige Reaktionszone ist für die Durchführung des  
45 erfindungsgemäßen Verfahrens ausreichend. In dieser Reaktionszone befinden sich als katalytisch aktive Massen ausschließlich Multi-

## 16

metalloxidaktivmassen der allgemeinen Formel (I), d.h., Multimetalloxidaktivmassen eines einzigen Typs.

5 Dies ist ungewöhnlich, verläuft die heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure doch ganz allgemein in zwei zeitlich aufeinanderfolgenden Schritten. Im ersten Schritt wird üblicherweise Propen im wesentlichen zu Acrolein oxidiert und im zweiten Schritt wird üblicherweise im ersten Schritt gebildetes Acrolein zu Acrylsäure oxidiert.

10 Konventionelle Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure setzen daher üblicherweise für jeden der beiden vorgenannten Oxidationsschritte einen speziellen, auf den Oxidationsschritt maßgeschneiderten, Katalysatortyp  
15 ein.

D.h., die konventionellen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure arbeiten im Unterschied zum erfindungsgemäßen Verfahren mit zwei Reaktionszonen.

20 Selbstredend kann sich beim erfindungsgemäßen Verfahren in der einen Reaktionszone A nur eine oder aber auch mehr als eine Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie I befinden. Natürlich können die erfindungsgemäß einzusetzenden  
25 Katalysatoren mit Inertmaterial verdünnt sein, wie es in dieser Schrift beispielsweise auch als Trägermaterial empfohlen wurde.

Längs der einen Reaktionszone A kann beim erfindungsgemäßen Verfahren nur eine oder aber auch eine sich längs der Reaktionszone  
30 A ändernde Temperatur eines Wärmeträgers zur Temperierung der Reaktionszone A herrschen. Diese Temperaturänderung kann zunehmend oder abnehmend sein.

Wird das erfindungsgemäße Verfahren als Festbettoxidation ausgeführt, erfolgt die Durchführung in zweckmäßiger Weise in einem  
35 Rohrbündelreaktor, dessen Kontaktrohre mit dem Katalysator beschickt sind. Um die Kontaktrohre wird im Normalfall als Wärmeträger eine Flüssigkeit, in der Regel ein Salzbad geführt.

40 Mehrere Temperaturzonen längs der Reaktionszone A können dann in einfacher Weise dadurch realisiert werden, daß längs der Kontaktrohre abschnittsweise mehr als ein Salzbad um die Kontaktrohre geführt wird.

45 Das Reaktionsgasgemisch wird in den Kontaktrohren über den Reaktor betrachtet entweder im Gleichstrom oder im Gegenstrom zum Salzbad geführt. Das Salzbad selbst kann relativ zu den



## 17

Kontaktrohren eine reine Parallelströmung ausführen. Selbstverständlich kann dieser aber auch eine Querströmung überlagert sein. Insgesamt kann das Salzbad um die Kontaktrohre auch eine mäanderförmige Strömung ausführen, die nur über den Reaktor betrachtet im Gleich- oder im Gegenstrom zum Reaktionsgasgemisch geführt ist.

Die Reaktionstemperatur kann beim erfindungsgemäßen Verfahren längs der gesamten Reaktionszone A 200° bis 500°C betragen. Üblicherweise wird sie 250 bis 450°C betragen. Bevorzugt wird die Reaktionstemperatur 330 bis 420°C, besonders bevorzugt 350 bis 400°C betragen.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl 1 atm, weniger als 1 atm oder mehr als 1 atm betragen. Erfindungsgemäß typische Arbeitsdrücke sind 1,5 bis 10 bar, häufig 1,5 bis 4 bar.

An das für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Propen werden keine besonders hohen Ansprüche im Bezug auf seine Reinheit gestellt.

Als Propen kann für das erfindungsgemäße Verfahren, wie für alle ein- oder zweistufigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, z.B. Propen (auch Roh-Propen genannt) der nachfolgenden beiden Spezifikationen völlig problemlos verwendet werden:

## a) Polymer grade Propylen:

|    |               |   |
|----|---------------|---|
| 30 | ≥ 99,6 gew.-% | Propen,   |
|    | ≤ 0,4 gew.-%  | Propan,   |
|    | ≤ 300 gew.ppm | Ethan und/oder Methan,                                      |
|    | ≤ 5 gew.ppm   | C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe,                         |
| 35 | ≤ 1 gew.ppm   | Acetylen,   |
|    | ≤ 7 gew.ppm   | Ethylen,  |
|    | ≤ 5 gew.ppm   | Wasser,   |
|    | ≤ 2 gew.ppm   | O <sub>2</sub> ,  |
| 40 | ≤ 2 gew.ppm   | Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel), |
|    | ≤ 1 gew.ppm   | Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),       |
|    | ≤ 5 gew.ppm   | CO <sub>2</sub> ,   |
| 45 | ≤ 5 gew.ppm   | CO,   |
|    | ≤ 10 gew.ppm  | Cyclopropan,  |
|    | ≤ 5 gew.ppm   | Propadien und/oder Propin,                                  |

|              |  |
|--------------|--|
| ≤ 10 gew.ppm | C <sub>25</sub> -Kohlenwasserstoffe und  |
| ≤ 10 gew.ppm | Carbonylgruppen enthaltende Verbindungen (berechnet als Ni(CO) <sub>4</sub> ). |

5 b) Chemical grade Propylen:

|    |               |   |
|----|---------------|---|
|    | ≥ 94 gew.-%   | Propen,   |
|    | ≤ 6 gew.-%    | Propan,   |
| 10 | ≤ 0,2 gew.-%  | Methan und/oder Ethan,                                      |
|    | ≤ 5 gew.ppm   | Ethylen,  |
|    | ≤ 1 gew.ppm   | Acetylen,   |
|    | ≤ 20 gew.ppm  | Propadien und/oder Propin,                                  |
|    | ≤ 100 gew.ppm | Cyclopropan,  |
| 15 | ≤ 50 gew.ppm  | Buten,  |
|    | ≤ 50 gew.ppm  | Butadien,   |
|    | ≤ 200 gew.ppm | C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe,                         |
|    | ≤ 10 gew.ppm  | C <sub>25</sub> -Kohlenwasserstoffe,                        |
| 20 | ≤ 2 gew.ppm   | Schwefel enthaltende Verbindungen (berechnet als Schwefel), |
|    | ≤ 0,1 gew.ppm | Sulfide (berechnet als H <sub>2</sub> S),                   |
|    | ≤ 1 gew.ppm   | Chlor enthaltende Verbindungen (berechnet als Chlor),       |
| 25 | ≤ 0,1 gew.ppm | Chloride (berechnet als Cl <sup>⊖</sup> ) und               |
|    | ≤ 30 gew.ppm  | Wasser.   |

Selbstverständlich können alle vorstehend genannten möglichen Begleiter des Propens jeweils aber auch in der zwei- bis zehnfachen der genannten individuellen Menge im Roh-Propen enthalten sein, ohne die Verwendbarkeit des Roh-Propens für das erfindungsgemäße Verfahren bzw. für die bekannten Verfahren der ein- oder zweistufigen heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure ganz generell, zu beeinträchtigen.

Dies gilt insbesondere dann, wenn es sich wie bei den gesättigten Kohlenwasserstoffen, dem Wasserdampf, den Kohlenoxiden oder dem molekularen Sauerstoff sowieso um Verbindungen handelt, die entweder als inerte Verdünnungsgase oder als Reaktionspartner in erhöhten Mengen bei den vorgenannten Verfahren am Reaktionsgeschehen teilnehmen. Normalerweise wird das Roh-Propen als solches mit Kreisgas, Luft und/oder molekularem Sauerstoff und/oder verdünnter Luft und/oder Inertgas vermischt für das erfindungsgemäße Verfahren und alle sonstigen Verfahren der heterogen katalysierten Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein und/oder Acrylsäure eingesetzt.

## 19

Als Propenquelle kommt für das erfindungsgemäße Verfahren aber auch Propen in Betracht, das im Rahmen eines vom erfindungsgemäßen Verfahren verschiedenen Verfahren als Nebenprodukt gebildet wird. Dabei kann dieses Propen von anderen, das erfindungsgemäße Verfahren im wesentlichen nicht störenden, Begleitkomponenten begleitet werden.

Als Sauerstoffquelle kann für das erfindungsgemäße Verfahren sowohl reiner Sauerstoff als auch Luft oder mit Sauerstoff angereicherte bzw. abgereicherte Luft verwendet werden.

Neben molekularem Sauerstoff und Propen enthält ein für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendendes Reaktionsgasausgangsgemisch üblicherweise noch wenigstens ein Verdünnungsgas. Als solches kommen Stickstoff, Kohlenoxide, Edelgase und niedere Kohlenwasserstoffe wie Methan, Ethan und Propan in Betracht. Häufig wird auch Wasserdampf als Verdünnungsgas verwendet. Vielfach bilden Mischungen aus vorgenannten Gasen das Verdünnungsgas für das erfindungsgemäße Verfahren.

20

Erfindungsgemäß vorteilhaft erfolgt die erfindungsgemäße heterogen katalysierte Oxidation des Propens im Beisein von Propan.

In typischer Weise ist das Reaktionsgasausgangsgemisch für das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt zusammengesetzt (molare Verhältnisse):

Propen : Sauerstoff :  $H_2O$  : sonstige Verdünnungsgase  
= 1 : (0,1 - 10) : (0 - 70) : (0 : 20).

30

Vorzugsweise beträgt das vorgenannte Verhältnis 1 : (1 - 5) : (1 - 40) : (0 - 10).

Wird Propan als Verdünnungsgas verwendet, kann dieses beim erfindungsgemäßen Verfahren teilweise ebenfalls zu Acrylsäure oxidiert werden.

Erfindungsgemäß vorteilhaft enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch molekularen Stickstoff,  $CO$ ,  $CO_2$ , Wasserdampf und Propan als Verdünnungsgas.

40

Das molare Verhältnis von Propan : Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren folgende Werte annehmen: 0 bis 15, häufig 0 bis 10, vielfach 0 bis 5, zweckmäßig 0,01 bis 3.

45

## 20

Die Belastung der Katalysatorbeschickung mit Propen kann beim erfindungsgemäßen Verfahren z.B. 80 bis 250 Nl/l·h betragen. Die Belastung mit Reaktionsgasausgangsgemisch liegt häufig im Bereich von 3000 bis 15000 Nl/l·h, vielfach im Bereich 1000 bis 5 10000 Nl/l·h

Selbstredend wird beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Produktgasgemisch erhalten, das nicht ausschließlich aus Acrylsäure besteht. Vielmehr enthält das Produktgasgemisch neben nicht umgesetztem Propen Nebenkomponenten wie Propan, Acrolein, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, Essigsäure, Propionsäure etc., von denen die Acrylsäure abgetrennt werden muß.

Dies kann so erfolgen, wie es von der heterogen katalysierten 15 zweistufigen (in zwei Reaktionszonen durchgeführten) Gasphasenoxidation von Propen zu Acrylsäure allgemein bekannt ist.

D.h., aus dem Produktgasgemisch kann die enthaltene Acrylsäure durch Absorption mit Wasser oder durch die Absorption mit einem 20 hochsiedenden inerten hydrophoben organischen Lösungsmittel (z.B. einem Gemisch aus Diphenylether und Diphyll das gegebenenfalls noch Zusätze wie Dimethylphthalat enthalten kann) aufgenommen werden. Das dabei resultierende Gemisch aus Absorbens und Acrylsäure kann anschließend in an sich bekannter Weise rektifikativ, 25 extraktiv und/oder kristallisativ bis zur Reinacrylsäure aufgearbeitet werden. Alternativ kann die Grundabtrennung der Acrylsäure aus dem Produktgasgemisch auch durch fraktionierte Kondensation erfolgen, wie es z.B. in der DE-A 19 924 532 beschrieben ist.

30 Das dabei resultierende wäßrige Acrylsäurekondensat kann dann z.B. durch fraktionierte Kristallisation (z.B. Suspensionskristallisation und/oder Schichtkristallisation) weitergereinigt werden.

35 Das bei der Grundabtrennung der Acrylsäure verbleibende Restgasgemisch enthält insbesondere nicht umgesetztes Propen. Dieses kann aus dem Restgasgemisch z.B. durch fraktionierte Druckrektifikation abgetrennt und anschließend in die erfindungsgemäße Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Günstiger ist es jedoch, das 40 Restgas in einer Extraktionsvorrichtung mit einem hydrophoben organischen Lösungsmittel in Kontakt zu bringen (z.B. durch selbiges durchleiten), das das Propen bevorzugt zu absorbieren vermag.

45 Durch nachfolgende Desorption und/oder Strippung mit Luft kann das absorbierte Propen wieder freigesetzt und in das erfindungsgemäße Verfahren rückgeführt werden. Auf diese Weise sind wirt-

schaftliche Gesamtpropenumsätze erzielbar. Wird Propen im Beisein von Propan oxidiert, werden Propen und Propan bevorzugt gemeinsam abgetrennt und rückgeführt.

- 5 Bemerkenswert am erfindungsgemäßen Verfahren ist, daß es in nur einer Reaktionszone bei einmaligem Durchgang des Reaktionsgasgemisches sowohl hohe Propenumsätze als auch hohe Selektivitäten der Acrylsäurebildung ermöglicht.
- 10 Selbstredend können die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) auch in mit feinteiligen, z.B. kolloidalen, Materialien wie Siliciumdioxid, Titandioxid, Aluminiumoxid, Zirkonoxid, Nioboxid, verdünnter Form im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.
- 15 Das Verdünnungsmassenverhältnis kann dabei bis zu 9 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) betragen. D.h., mögliche Verdünnungsmassenverhältnisse betragen, z.B. 6 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse) und 3 (Verdünner) : 1 (Aktivmasse). Die Einarbeitung der Verdünner kann
- 20 vor und/oder nach der Calcination erfolgen. Erfolgt die Einarbeitung vor der Calcination, muß der Verdünner so gewählt werden, daß er bei der Calcination als solches im wesentlichen erhalten bleibt. Dies ist z.B. im Fall von bei entsprechend hohen Temperaturen gebrannten Oxiden in der Regel gegeben. ...
- 25 Die erfindungsgemäß zu verwendenden Multimetalloxidaktivmassen (I) eignen sich auch zur gasphasenkatalytischen Oxidation von Acrolein und von Propan zu Acrylsäure sowie von Methacrolein und anderen C<sub>4</sub>-Vorläufern wie z.B. n-Butan oder iso-Butan zu Meth-
- 30 acrylsäure. Selbstredend sind sie auch für die gasphasenkatalytische Ammonoxidation von Propen und/oder Propan zu Acrylnitril geeignet. Beim erfindungsgemäßen Verfahren verbrauchte Katalysatoren können durch beschicken mit sauerstoffhaltigen Gasen, z.B. Luft oder an Sauerstoff entreicherte oder angereicherte
- 35 Luft, denen auch Wasserdampf zugesetzt sein kann, bei Temperaturen  $\leq$  Reaktionstemperatur mehrfach regeneriert werden.

#### Beispiele

- 40 A) Herstellung von Katalysatoren
- a) Erfindungsgemäß
1. In 6000 ml Wasser, das eine Temperatur von 80°C aufwies, wurden unter Rühren 706,2 g Ammoniumheptamolybdathydrat mit
- 45 einem MoO<sub>3</sub>-Gehalt von 81,53 Gew.-% (Idealzusammensetzung: (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Fa. Starck) gelöst. Unter Aufrechterhaltung

## 22

der 80°C wurden der resultierenden klaren farblosen Lösung unter weiterem Rühren nacheinander zunächst 141,0 g Ammoniummetavanadat ( $V_2O_5$ -Gehalt von 77,4 Gew.-%, Idealzusammensetzung:  $NH_4VO_3$ , Fa. G. f. E. Nürnberg) und anschließend 211,28 g Tellursäure (99 Gew.-%  $H_6TeO_6$ , Fa. Fluka) zugesetzt. Dabei wurde eine Lösung A erhalten. Die Lösung A ließ man auf 30°C abkühlen. In die auf 30°C abgekühlte, klare und rot gefärbte Lösung A wurde unter weiterem Rühren und unter Aufrechterhaltung der 30°C eine wässrige Nioboxalat Lösung, bestehend aus 221,28 g Nioboxalat (Fa. H.C. Starck, DE-Göslar, Nb-Gehalt = 20,1 Gew.-%) und 2000 ml 30°C aufweisendem Wasser, zugegeben.

Die erhaltene Mischung wurde in einem Sprühtrockner (Gerät der Fa. Niro, DE,  $T_{ein} = 350^\circ C$ ,  $T_{aus} = 105^\circ C$ ) getrocknet. 150 g des resultierenden Feststoffs wurden in einem Drehkugelfofen gemäß Figur 1 (Quarzglaskugel mit 1 Liter Innenvolumen; 1 = Ofengehäuse, 2 = Drehkolben, 3 = beheizter Raum, 4 = Stickstoff-/Luftstrom) unter Luft (10 l/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 5°C/min. von 25°C auf 275°C erhitzt. Daran unmittelbar anschließend wurde unter molekularem Stickstoffstrom (10 Nl/h) mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 2°C/min. von 275°C auf 650°C erhitzt und bei dieser Temperatur unter dem Stickstoffstrom 6 h gehalten. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstromes durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Es wurde ein schwarzes Calcinationsprodukt erhalten.

230 g an so erzeugtem schwarzem Calcinationsprodukt wurden in 2300 g einer 20 gew.-%igen wässrigen  $HNO_3$  (Salpetersäure) gegeben. Die resultierende wässrige Suspension wurde bei 70°C während 7 h gerührt. Dann wurde auf 25°C abgekühlt. Der in der schwarzen Suspension befindliche Feststoff wurde durch Filtration von der wässrigen Phase getrennt, mit Wasser frei von Nitrat gewaschen und anschließend in einem Umlufttrockenschrank bei 120°C über Nacht getrocknet. Von den eingesetzten 230 g verblieben nach der vorstehend beschriebenen Behandlung 181,4 g (= 78,7 Gew.-%) an Feststoff a).

85 g des erhaltenen Feststoffs a) wurden zusammen mit 150 ml Wasser in eine Mahlgarnitur aus  $ZrO_2$  (bestehend aus einem 500 ml- $ZrO_2$ -Becher und 200 ml  $ZrO_2$ -Mahlkugeln mit einem äußeren Durchmesser von 2 mm) gegeben und in einer Planeten-Schnellmühle PM 4000 der Fa. Retsch, DE, 42759 Haan, bei einer Umdrehungszahl von 300 Umdrehungen pro Minute 30 Minuten lang gemahlen. Der resultierende Inhalt des Mahlbechers wurde über ein Sieb von den  $ZrO_2$ -Mahlkugeln getrennt. Der Feststoffanteil der erhaltenen Suspension wurde über eine

- Filtration abgetrennt (im Papierfilter) und anschließend bei einer Temperatur von 120°C im Umlufttrockenschrank über Nacht getrocknet. Die chemische Zusammensetzung des resultierenden Pulvers (Korngröße  $\leq 0,12$  mm) war  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,15}\text{Te}_{0,09}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 2 (R = 0,76). Es weist ausschließlich i-Phase aus. 75 g des resultierenden Pulvers wurden auf 162 g kugelförmige Trägerkörper mit einem Durchmesser von 2,2 - 3,2 mm ( $R_z = 45$   $\mu\text{m}$ , Trägermaterial = Steatit der Fa. Ceramtec, DE, Porengesamtvolumen des Trägers  $\leq 1$  Vol.-% bezogen auf das Trägergesamtvolumen) aufgebracht. Dazu wurde der Träger in einer Dragiertrommel mit 2 l Innenvolumen (Neigungswinkel der Trommelmittellachse gegen die Horizontale = 30°) vorgelegt. Die Trommel wurde mit 25 Umdrehungen je Minute in Rotation versetzt. Über eine mit 300 Nl/h Druckluft betriebene Zerstäuberdüse wurden über 60 min. hinweg ca. 30 ml eines Gemisches aus Glycerin und Wasser (Gewichtsverhältnis Glycerin: Wasser = 1:3) auf den Träger gesprüht. Die Düse war dabei derart installiert, daß der Sprühkegel die in der Trommel durch Mitnahmebleche an den obersten Punkt der geneigten Trommel beförderten Trägerkörper in der oberen Hälfte der Abrollstrecke benetzte. Das feinteilige Aktivmassenpulver wurde über eine Pulverschnecke in die Trommel eingetragen, wobei der Punkt der Pulverzugabe innerhalb der Abrollstrecke oder unterhalb des Sprühkegels lag. Durch die periodische Wiederholung von Benetzung und Pulveraufdosierung wurde der grundbeschichtete Trägerkörper in der darauffolgenden Periode selbst zum Trägerkörper.
- 30 Nach Abschluß der Beschichtung wurde der beschichtete Trägerkörper während 16 Stunden bei 120°C im Umlufttrockenschrank (Firma Binder, DE, Innenvolumen 53 l) getrocknet. Glycerin wurde durch eine sich daran anschließende zweistündige Wärmebehandlung bei 150°C unter Luft entfernt. Es wurde ein erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysator Sa erhalten.
- 35 b) Erfindungsgemäß
- 40 Es wurde wie unter a) ein Feststoff a) hergestellt. 85 g des erhaltenen Feststoffs a) wurden wie in a) gemahlen. Anstelle von 150 ml Wasser wurden jedoch 150 ml einer 7,5 gew.-%igen wäßrigen  $\text{HNO}_3$  verwendet. Nach der Trennung von den  $\text{ZrO}_2$ -Mahlkugeln über ein Sieb wurde der Feststoffanteil der erhaltenen
- 45 Suspension über eine Filtration abgetrennt (Papierfilter), mit Wasser Nitrat-frei gewaschen und anschließend bei 120°C über Nacht im Umlufttrockenschrank getrocknet. Die chemische

Zusammensetzung des resultierenden Pulvers (Korngröße  $\leq 0,12$  mm) war  $\text{Mo}_1\text{V}_{0,15}\text{Te}_{0,088}\text{Nb}_{0,16}\text{O}_x$ . Das zugehörige Röntgen-diffraktogramm zeigt die Figur 3 ( $R = 0,74$ ). Es weist ausschließlich i-Phase aus. Mit 75 g des resultierenden Pulvers wurde wie in a) ein erfindungsgemäß zu verwendender Schalenkatalysator Sb hergestellt.

c) Vergleich

10. 1287,25 g Ammoniummetavanadat ( $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt von 77,4 Gew.-%, Idealzusammensetzung:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Fa. G. f. E. Nürnberg) wurden bei 80°C in 44,6 l Wasser in einem Edelstahlbehälter gelöst. Es entstand eine klare gelbliche Lösung, die auf 60°C abgekühlt wurde. Zu dieser Lösung wurden dann nacheinander unter
15. Aufrechterhaltung der 60°C 1683,75 g Tellursäure (99 Gew.-%  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , Fa. Fluka) und 5868,0 g Ammoniumheptamolybdathydrat mit einem  $\text{MoO}_3$ -Gehalt von 81,53 Gew.-% (Idealzusammensetzung:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Fa. Starck) unter Rühren zugegeben. Es entstand eine tiefrote Lösung A, die auf 30°C abgekühlt wurde.
20. In einem zweiten Edelstahlbehälter wurden davon getrennt 1599,0 g Ammoniumnioboxalat (21,1 Gew.-% Nb, Fa. Starck/Goslar) bei 60°C in 8,3 l Wasser gelöst. Es wurde eine Lösung B erhalten, die auf 30°C abgekühlt wurde. Die Lösungen A und B wurden bei 30°C vereinigt, wobei die Lösung B in die Lösung A
25. eingerührt wurde. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 3 Minuten. Es entstand eine orangerote Suspension. Diese Suspension wurde anschließend sprühgetrocknet (Sprühturm der Fa. Nipolosa; die Temperatur des Vorlagebehälters wurde auf 30°C gehalten,  $T_{\text{ein}} = 240^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{aus}} = 110^\circ\text{C}$ ; Trocknungsdauer: 1,5 h). Das resultierende Sprühpulver war ebenfalls orange.
30. Nach Zumischung von 2 % des Pulvergewichtes an feinteiligem Graphit (Fa. Timcal, Schweiz) wurde das Pulver zu Ringen der Geometrie 16 mm x 8 mm x 2,5 mm (Außendurchmesser x Innendurchmesser x Höhe) tablettiert, die resultierende Seitendruckfestigkeit betrug 11 N). 100 g dieser Ringe wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 1 calciniert. Dazu wurde zunächst innerhalb von 35 min. von 25°C unter einem Luftstrom
35. von 50  $\text{Nl/h}$  auf 275°C linear aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h unter Aufrechterhaltung des Luftstroms gehalten. Anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50  $\text{Nl/h}$  ersetzt und innerhalb von 25 min. linear von 275°C auf 600°C aufgeheizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden 2 h gehalten. Abschließend wurde unter
40. Aufrechterhaltung des Stickstoffstroms durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Das kalzinierte Material wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) gemahlen (Korngröße  $\leq 0,12$  mm). Es
- 45.



## 25

resultierte ein schwarzes Pulver der chemischen Zusammensetzung  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,15}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 4 ( $R = 0,35$ ). Es weist ein Gemisch aus i-Phase und k-Phase aus. Der i-Phasen Anteil liegt bei 5 65 Gew.-%. Mit 75 g des Pulvers wurde wie in a) ein Vergleichsschalenkatalysator Sc hergestellt.

## d) Vergleich

10 128,0 g Ammoniummetavanadat ( $\text{V}_2\text{O}_5$ -Gehalt von 77,4 Gew.-%, Idealzusammensetzung:  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ , Fa. G. f. E. Nürnberg) wurden bei 80°C in 2925 ml Wasser in einem Edelstahlbehälter gelöst. Es entstand eine gelblich klare Lösung, die auf 60°C abgekühlt wurde. Zu dieser Lösung wurden dann nacheinander unter 15 Aufrechterhaltung der 60°C 304,5 g Tellursäure (99 Gew.-%  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ , Fa. Fluka) und 585,0 g Ammoniumheptamolybdat (81,53 Gew.-%  $\text{MoO}_3$ , Fa. Starck, Idealzusammensetzung:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) unter Rühren zugegeben. Es entstand eine 20 tiefrote Lösung A, die auf 30°C abgekühlt wurde. In einem zweiten Edelstahlbehälter wurden davon getrennt 69,6 g Niob-säure (Nb-Gehalt 48,6 Gew.-%, Fa. Starck) zusammen mit 343,5 g Oxalsäuredihydrat bei 60°C in 750 ml Wasser gelöst. Es wurde eine Lösung B erhalten, die auf 30°C abgekühlt wurde. Die Lösungen A und B wurden bei 30°C vereinigt, wobei 25 die Lösung B in die Lösung A eingerührt wurde. Die Zugabe erfolgte über einen Zeitraum von 3 Minuten. Es entstand eine orangerote Suspension. Diese Suspension wurde anschließend sprühgetrocknet (Sprühturm der Fa. Nipolosa; die Temperatur des Vorlagebehälters wurde auf 30°C gehalten,  $T_{\text{ein}} = 330^\circ\text{C}$ , 30  $T_{\text{aus}} = 110^\circ\text{C}$ ; Trocknungsdauer: 2 h). Das resultierende Sprühgut war ein homogenes Pulver von olivgrüner Farbe.

100 g des Sprühpulvers wurden in einem Drehkugelofen gemäß Figur 1 calciniert. Dazu wurde zunächst innerhalb von 35 27,5 min von 25°C unter einem Luftstrom von 50  $\text{Nl/h}$  auf 275°C linear aufgeheizt und diese Temperatur während 1 h unter Aufrechterhaltung des Luftstromes gehalten. Anschließend wurde der Luftstrom durch einen Stickstoffstrom von 50  $\text{Nl/h}$  ersetzt und innerhalb von 32,5 min. linear von 275°C auf 600°C aufge- 40 heizt. Diese Temperatur und der Stickstoffstrom wurden 2 h gehalten. Abschließend wurde unter Aufrechterhaltung des Stickstoffstroms durch sich selbst überlassen auf 25°C abgekühlt. Das calcinierte Material wurde anschließend in einer Retsch-Mühle (Zentrifugalmühle, Typ ZM 100, Fa. Retsch, DE) 45 gemahlen (Korngröße  $\leq 0,12 \text{ mm}$ ). Es resultierte ein schwarzes Pulver der chemischen Zusammensetzung  $\text{Mo}_{1,0}\text{V}_{0,33}\text{Te}_{0,41}\text{Nb}_{0,11}\text{O}_x$ . Das zugehörige Röntgendiffraktogramm zeigt die Figur 5

(R = 0). Es weist im wesentlichen reine k-Phase aus. Mit 75 g des Pulvers wurde wie in a) ein Vergleichsschalenkatalysator Sd hergestellt.

### 5 B) Testung der Katalysatoren

- a) Mit den Schalenkatalysatoren aus A) wurde jeweils ein Reaktionsrohr (Länge: 120 cm) aus V2A Stahl (Außendurchmesser = 21 mm, Innendurchmesser = 15 mm) beschickt. Die Beschickungslänge wurde zu 70 cm gewählt. Eine Vorschüttung von 30 cm Länge aus Steatitkugeln (Durchmesser: 2,2-3,2 mm, Firma Ceramtec), auf die auch verzichtet werden kann, diente der Anwärmung des Reaktionsgasausgangsgemisches. Mit den selben Steatitkugeln wurde das Reaktionsrohr nach der Katalysatorzone abschließend aufgefüllt (darauf kann auch verzichtet werden). Das Reaktionsrohr wurde auf seiner gesamten Länge mit einem es umfließenden Salzbad der Temperatur 370°C temperiert. Als Reaktionsgasausgangsgemisch wurde ein Gemisch aus 5 Vol.-% Propen, 9,5 Vol.-% Sauerstoff und 85,5 Vol.-% Stickstoff verwendet. Die Belastung des Reaktionsrohres mit Reaktionsgasausgangsgemisch betrug in allen Fällen 100 Nl/h. Im Produktgasstrom wurde durch gaschromatographische Analyse die Selektivität S der Acrylsäurebildung bei einfachem Reaktionsrohrdurchgang ermittelt. Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die mit den unterschiedlichen Schalenkatalysatoren erzielten Umsätze des Propens (U) sowie die Selektivität S der Acrylsäurebildung.

Tabelle 1

| Schalenkatalysator | U [mol-%] | S [mol-%] |
|--------------------|-----------|-----------|
| Sa                 | 78,3      | 66,2      |
| Sb                 | 75,5      | 62,6      |
| Sd                 | 25        | 68        |

Ein Weglassen der Inertschüttungen beeinträchtigt die Ergebnisse nicht.

- b) 35 g verschiedener Schalenkatalysatoren aus A) wurden in einen Rohrreaktor eingebaut (Länge 140 cm, Innendurchmesser: 8,5 mm, Außendurchmesser: 60 mm, Katalysatorschüttlänge = 52 cm, zusätzlich zum Anwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches eine 30 cm lange Vorschüttung aus Steatitkugeln der Firma Ceramtec (2,2-3,2 mm Durchmesser), weiterhin war das Reaktionsrohr mit den selben Steatitkugeln nach der Katalysatorzone abschließend aufgefüllt), der durch elektrische Heizmatten beheizt wurde. Bei einer Mattentempe-

27

- 5 ratur von 350°C, einer Verweilzeit (bezogen auf die Katalysator-Schüttung) von 2,4 s und einem Druck von 2 bar absolut wurden mit einem Feed (Reaktionsgasausgangsgemisch) der molaren Zusammensetzung Propen:Luft:Wasser = 3,3:50:46,7 in Abhängigkeit vom verwendeten Schalenkatalysator die in Tabelle 2 aufgelisteten Ergebnisse erzielt.

Tabelle 2

|    |                    |           |           |
|----|--------------------|-----------|-----------|
| 10 | Schalenkatalysator | U [mol-%] | S [mol-%] |
|    | S <sub>a</sub>     | 97        | 71        |
|    | S <sub>c</sub>     | 69        | 71        |
|    | S <sub>d</sub>     | 25        | 72        |

- 15 Wurde ein Feed der molaren Zusammensetzung Propan:Propen:Luft:Wasser = 0,5:0,5:15:14 verwendet, betrug U mit S<sub>a</sub> 57 mol-% und das erzielte S lag bei 71 mol-%.

20

25

30

35

40

45

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure durch heterogen katalysierte Gasphasenoxidation von Propen mit molekularem Sauerstoff an wenigstens einer sich in einer Reaktionszone A befindlichen Multimetalloxidaktivmasse der allgemeinen Stöchiometrie I,
- $$\text{MO}_1\text{V}_b\text{M}_c^1\text{M}_d^2\text{O}_n \quad (\text{I}),$$
- mit
- $\text{M}^1$  = Te und/oder Sb,
- $\text{M}^2$  = wenigstens eines der Elemente aus der Gruppe umfassend Nb, Ta, W, Ti, Al, Zr, Cr, Mn, Ga, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Pt, La, Bi, B, Ce, Sn, Zn, Si und In,
- $b$  = 0,01 bis 1,
- $c$  = > 0 bis 1,
- $d$  = > 0 bis 1 und
- $n$  = eine Zahl, die durch die Wertigkeit auf Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in (I) bestimmt wird,
- dadurch gekennzeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm der wenigstens einen Multimetalloxidaktivmasse (I) Beugungsreflexe h, i und k aufweist, deren Scheitelpunkte bei den Beugungswinkeln ( $2\theta$ )  $22,2 \pm 0,4^\circ$  (h),  $27,3 \pm 0,4^\circ$  (i) und  $28,2 \pm 0,4^\circ$  (k) liegen, wobei
- der Beugungsreflex h innerhalb des Röntgendiffraktogramms der intensitätsstärkste ist, sowie eine Halbwertsbreite von höchstens  $0,5^\circ$  aufweist,
- die Intensität  $P_i$  des Beugungsreflexes i und die Intensität  $P_k$  des Beugungsreflexes k die Beziehung  $0,65 \leq R \leq 0,85$  erfüllen, in der R das durch die Formel
- $$R = P_i / (P_i + P_k)$$
- definierte Intensitätsverhältnis ist, und
- die Halbwertsbreite des Beugungsreflexes i und des Beugungsreflexes k jeweils  $\leq 1^\circ$  beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  $0,67 \leq R \leq 0,75$ .

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß  
R = 0,70 bis 0,75.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-  
5 zeichnet, daß  $M^1 = \text{Te}$ .
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß  $M^2 = \text{Nb}$ .
- 10 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß b = 0,1 bis 0,6.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß c = 0,05 bis 0,4.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß d = 0,1 bis 0,6.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekenn-  
20 zeichnet, daß das Röntgendiffraktogramm keinen Beugungsreflex  
mit der Scheitelpunktlage  $2\Theta = 50,0 \pm 0,3^\circ$  aufweist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß das Propen im Beisein von Propan oxidiert wird.

25

30

35

40

45

FIG.1

1/5

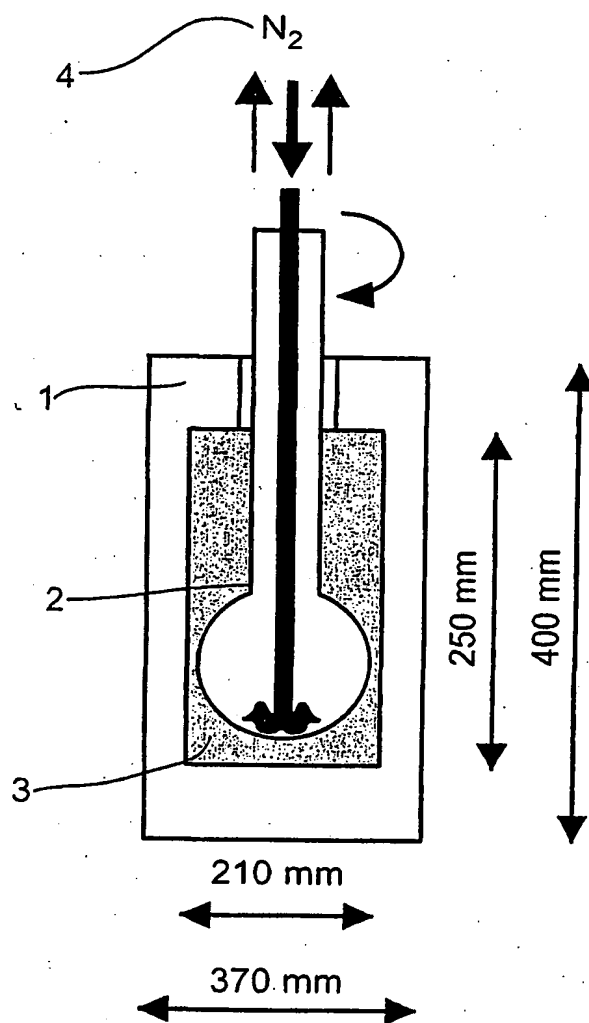


FIG.2

2/5

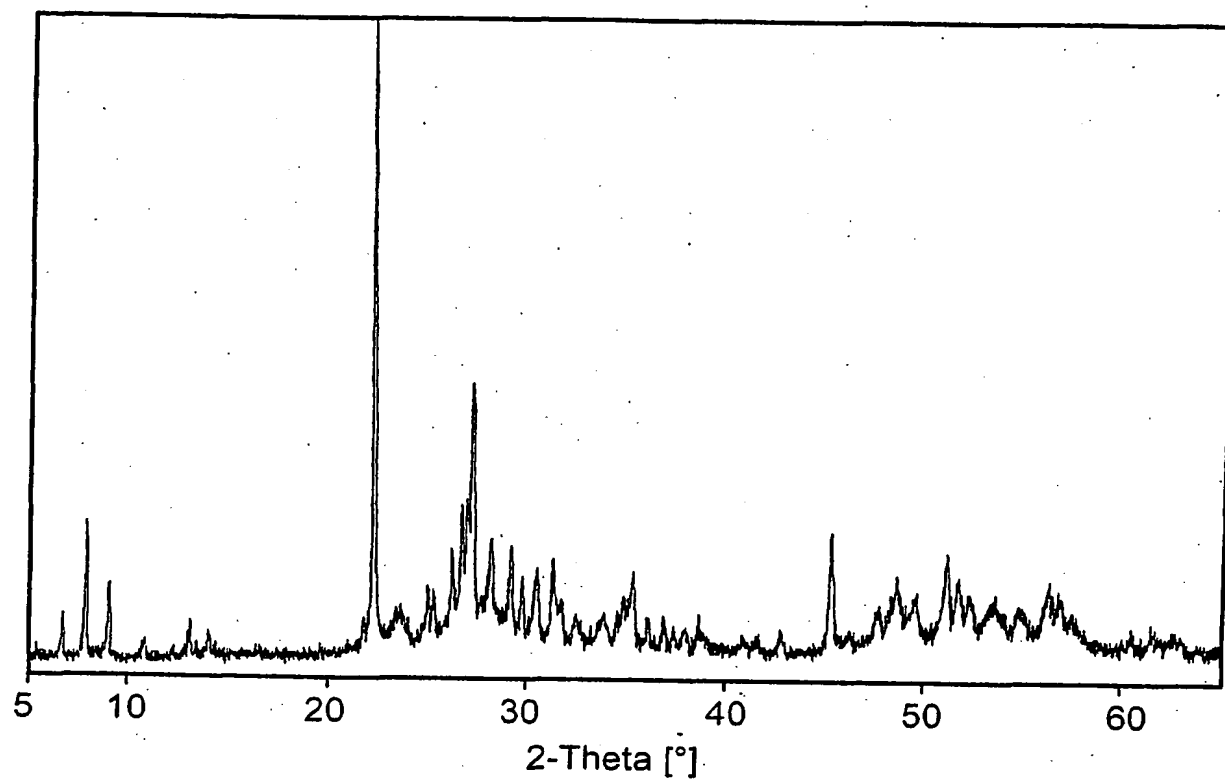


FIG.3

3/5

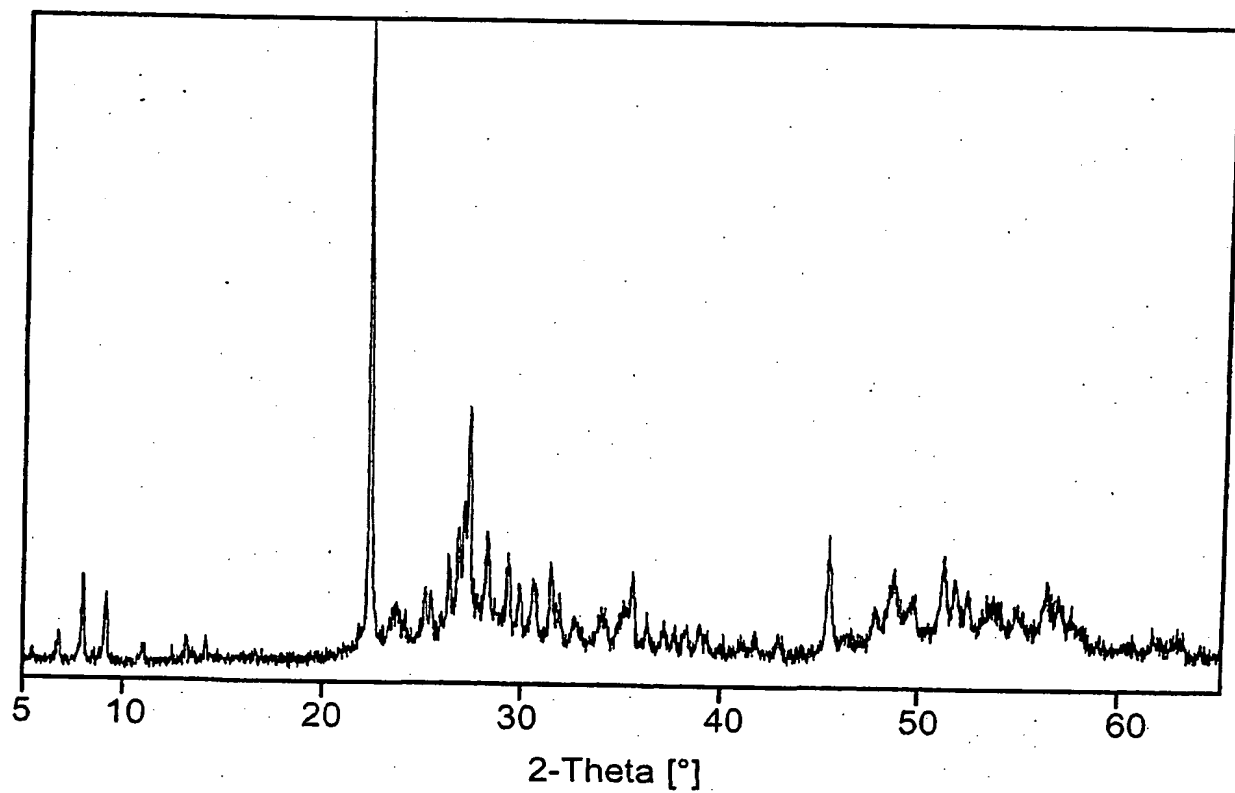




FIG.4

4/5

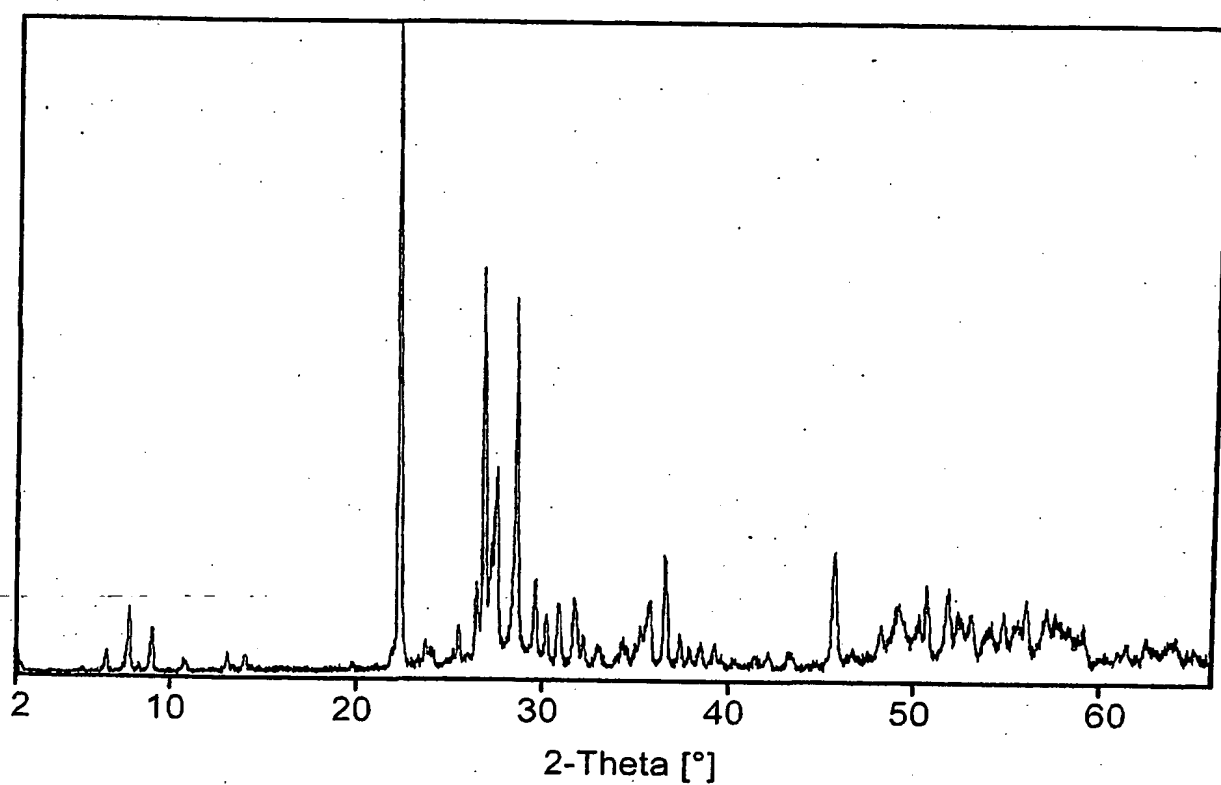
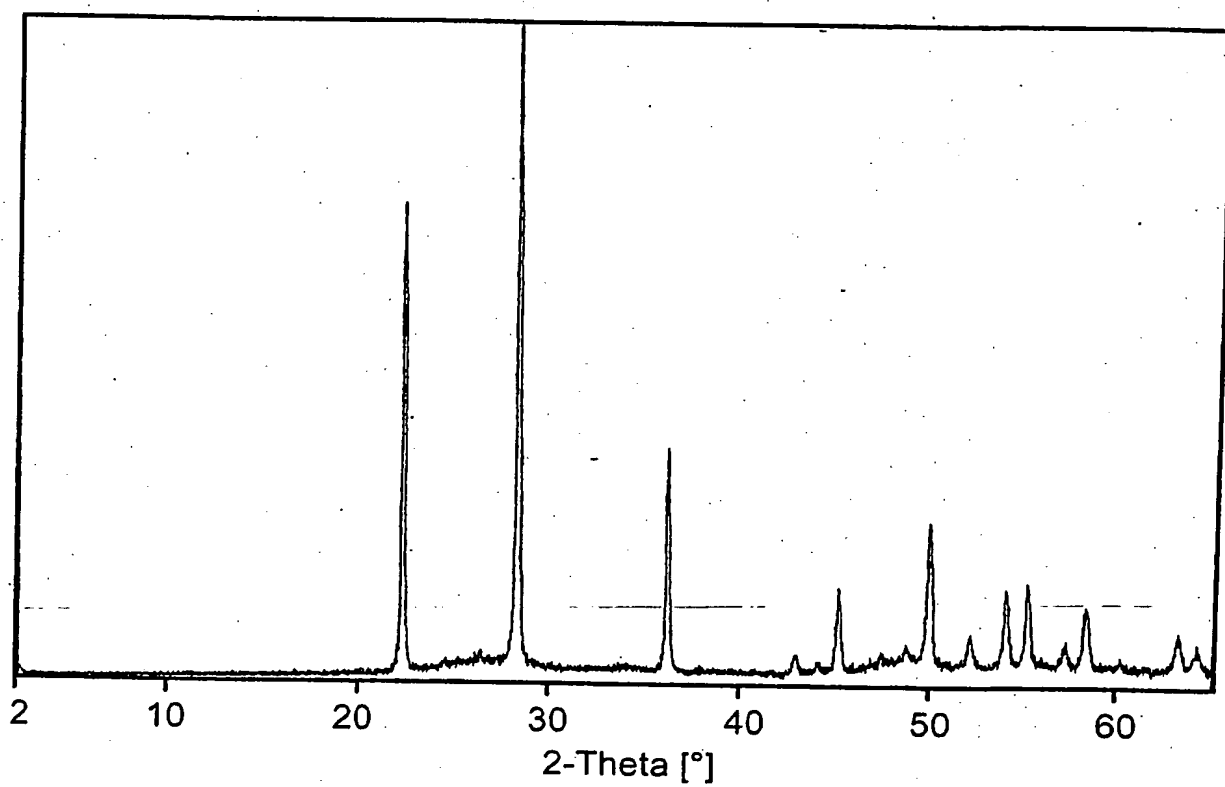


FIG.5

5/5



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int lional Application No

PCT/EP 02/04073

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C07C51/25 C07C57/05

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X          | EP 1 090 684 A (ROHM & HAAS)<br>11 April 2001 (2001-04-11)<br>cited in the application<br>abstract<br>page 2, column 37 -page 3, column 14<br>examples 1-3<br>table 3   | 1-10                  |
| P, X       | WO 02 06199 A (BORGMEIER FRIEDER ;MUELLER<br>ENGEL KLAUS JOACHIM (DE); BASF AG (DE);)<br>24 January 2002 (2002-01-24)<br>cited in the application<br>das ganze Dokument, spezifisch Seite 20,<br>Spalte 16-22 | 1-10                  |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 August 2002

Date of mailing of the international search report

04/09/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Delanghe, P.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/EP 02/04073**

| Patent document<br>cited in search report |   | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|---|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 1090684                                | A | 11-04-2001          | BR 0004584 A               | 29-05-2001          |
|   |   |                     | EP 1090684 A1              | 11-04-2001          |
|   |   |                     | JP 2001137709 A            | 22-05-2001          |
| WO 0206199                                | A | 24-01-2002          | DE 10034825 A1             | 31-01-2002          |
|   |   |                     | DE 10046672 A1             | 28-03-2002          |
|   |   |                     | AU 7844901 A               | 24-12-2001          |
|   |   |                     | AU 8762201 A               | 30-01-2002          |
|   |   |                     | WO 0196271 A2              | 20-12-2001          |
|   |   |                     | WO 0206199 A2              | 24-01-2002          |

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int lionales Aktenzeichen

PCT/EP 02/04073

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C07C51/25 C07C57/05

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchiert Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen.

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X          | EP 1 090 684 A (ROHM & HAAS)<br>11. April 2001 (2001-04-11)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>Zusammenfassung<br>Seite 2, Spalte 37 -Seite 3, Spalte 14<br>Beispiele 1-3<br>Tabelle 3                            | 1-10               |
| P,X        | WO 02 06199 A (BORGMEIER FRIEDER ;MUELLER<br>ENGEL KLAUS JOACHIM (DE); BASF AG (DE);)<br>24. Januar 2002 (2002-01-24)<br>in der Anmeldung erwähnt<br>das ganze Dokument, spezifisch Seite 20,<br>Spalte 16-22 | 1-10               |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*A\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

23. August 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/09/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delanghe, P

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**  
Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen  
**PCT/EP 02/04073**

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument |   | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie |              | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|---|-------------------------------|-----------------------------------|--------------|-------------------------------|
| EP 1090684   | A | 11-04-2001                    | BR                                | 0004584 A    | 29-05-2001                    |
|  |   |                               | EP                                | 1090684 A1   | 11-04-2001                    |
|  |   |                               | JP                                | 2001137709 A | 22-05-2001                    |
| WO 0206199   | A | 24-01-2002                    | DE                                | 10034825 A1  | 31-01-2002                    |
|  |   |                               | DE                                | 10046672 A1  | 28-03-2002                    |
|  |   |                               | AU                                | 7844901 A    | 24-12-2001                    |
|  |   |                               | AU                                | 8762201 A    | 30-01-2002                    |
|  |   |                               | WO                                | 0196271 A2   | 20-12-2001                    |
|  |   |                               | WO                                | 0206199 A2   | 24-01-2002                    |